

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226535

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08K 5/544
C08L101/08
C09J 11/06
C09J123/00
C09J201/00

(21)Application number : 2000-039647

(71)Applicant : SUNSTAR ENG INC

(22)Date of filing : 17.02.2000

(72)Inventor : OKAMOTO KOICHI

(54) ONE-PACK TYPE CROSSLINKABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a one pack type crosslinkable composition which is useful especially for an adhesive for polyolefin materials and aims at dechlorination.

SOLUTION: This composition comprises a thermoplastic polymer having carboxyl groups or carboxylic anhydride groups and a reaction product of an amine compound having an alkoxysilyl group with a carbonyl compound as a latent crosslinker.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-226535

(P 2001-226535A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001. 8. 21)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|----------------------------|--------|---------------|----------------|
| C 08 L | 23/00 | C 08 L 23/00 | 4J002 |
| C 08 K | 5/544 | C 08 K 5/544 | 4J040 |
| C 08 L | 101/08 | C 08 L 101/08 | |
| C 09 J | 11/06 | C 09 J 11/06 | |
| | 123/00 | 123/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 | | O L | (全 4 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願2000-39647 (P2000-39647)

(22) 出願日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)

(71) 出願人 390008866

サンスター技研株式会社
大阪府高槻市明田町7番1号

(72) 発明者 岡本 浩一

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技
研株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液型架橋性組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、特にポリオレフィン材料の接着剤に有用で、脱塩素を目的とした一液型架橋性組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の一液型架橋性組成物は、カルボン酸基もしくはその無水基を含有する熱可塑性ポリマー、および潜在性架橋剤として、アルコキシシリル基を有するアミン化合物とカルボニル化合物の反応生成物から成ることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルボン酸基もしくはその無水基を含有する熱可塑性ポリマー、および潜在性架橋剤として、アルコキシシリル基を有するアミン化合物とカルボニル化合物の反応生成物から成ることを特徴とする一液型架橋性組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリマーがポリオレフィン骨格を有するオレフィン系ポリマーである請求項 1 に記載の一液型架橋性組成物。

【請求項 3】 ポリオレフィン骨格がポリプロピレン骨格である請求項 2 に記載の一液型架橋性組成物。

【請求項 4】 アルコキシシリル基を有するアミン化合物が、アミノアルキルアルコキシシランである請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の一液型架橋性組成物。

【請求項 5】 脱水剤を添加した請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 つに記載の一液型架橋性組成物。

【請求項 6】 脱水剤がアルコキシシラン化合物である請求項 5 に記載の一液型架橋性組成物。

【請求項 7】 ポリオレフィン材料の接着剤に適用する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 つに記載の一液型架橋性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一液型架橋性組成物、更に詳しくは、特定の熱可塑性ポリマーとアルコキシシリル基を有するアルジミン系もしくはケチミン系の潜在性架橋剤から成り、熱架橋と湿気架橋を兼備し、特にポリオレフィン材料の接着適用において、脱塩素を目的とした接着剤として有用な一液型架橋性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】最近、自動車内装部品などの焼却時に発生するダイオキシンの問題やリサイクルの観点から、PVC 製品排除の動向に伴ってポリオレフィン材料が急増している。しかし、かかるポリオレフィン材料の接着剤としては、従来より塩素化ポリプロピレンや塩素化ゴムを主体としたものが有効とされてきたが、ここでも上記ダイオキシンの問題が残るため、脱塩素系接着剤の出現が強く望まれている。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、かかる脱塩素を目的とした接着剤に適用しうるポリマーとして、非塩素オレフィン系ポリマー等の架橋技術について鋭意研究を進めたところ、カルボン酸基（もしくはその無水基）を含有する熱可塑性ポリマーに、アルコキシシリル基を有するアルジミン系もしくはケチミン系の潜在性架橋剤を組合せ、これを有機溶剤に溶解した一液型とすることにより、塗布時に潜在性架橋剤が空気中の湿気（水分）との接触によって容易に加水分解を起こし遊離アミンを生成し、該遊離アミンが加熱下で上記熱可塑

性ポリマーのカルボン酸基（もしくはその無水基）と熱架橋を起し、かつアルコキシシリル基が湿気架橋に関与することから、耐熱性に優れた接着力を発揮しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0004】すなわち、本発明は、カルボン酸基もしくはその無水基を含有する熱可塑性ポリマー、および潜在性架橋剤として、アルコキシシリル基を有するアミン化合物とカルボニル化合物の反応生成物から成ることを特徴とする一液型架橋性組成物を提供するものである。

【0005】本発明で用いるカルボン酸基もしくはその無水基を含有する熱可塑性ポリマーとしては、それぞれカルボン酸基もしくはその無水基を含有する、オレフィン系ポリマー、ブタジエン系ポリマー、エステル系ポリマー、カーボネート系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー等が挙げられ、特に上記ポリオレフィン骨格（好ましくはポリプロピレン骨格）を有するオレフィン系ポリマーがポリオレフィン材料に対する接着性の点で好ましい。なお、典型例として、カルボン酸基もしくはその無水基を含有するオレフィン系ポリマーとは、不飽和二塩基酸（たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等）もしくはその無水物を導入して変性したポリプロピレン（PP）、スチレンーエチレン／ブテンースチレンコポリマー（SEBS）、エチレンー酢酸ビニルコポリマー（EVA）、エチレンーアクリレートコポリマー（EEA）等を指称し、これらはそれ自体公知で、商業上入手可能である。かかるカルボン酸基もしくはその無水基を含有する熱可塑性ポリマーを、以下“COOH 変性ポリマー”と称す。

【0006】本発明における潜在性架橋剤の合成に用いる上記アルコキシシリル基を有するアミン化合物としては、アミノアルキルアルコキシシラン、たとえば N-（β-アミノエチル）アミノメチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0007】本発明における潜在性架橋剤の合成に用いる上記カルボニル化合物としては、たとえばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノンなどの環状ケトン；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン；ビルビン酸エチル、アセチルビルビン酸エチル、ケチピック酸エチ

ル、マレイン酸ジメチルエステル、アセチルアセトン、プロピオニルアセトン、アルキル(C₁~C₆)メチルジケトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アルキル(C₁~C₄)、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタンなどのジカルボニル化合物が挙げられる。

【0008】上記アルコキシシリル基を有するアミン化合物と化学量論的にほぼ当量または過剰量の上記カルボニル化合物(ただし、ジカルボニル化合物の場合は2個のケト基中1個が反応)をトルエン、キシレン、ベンゼンなどの適当な有機溶媒中、モレキュラーシーブ、無水硫酸マグネシウムなどの吸水剤を添加して攪拌しながら室温または加熱下に、水分を留去させながら反応させることにより、反応生成物である潜在性架橋剤が得られる。ここで、カルボニル化合物としてアルデヒドを用いた場合の反応生成物を“アルジミン系”、そしてケトンを用いた場合の反応生成物を“ケチミン系”と称す。かかる潜在性架橋剤の使用量は通常、上記COOH変性ポリマーのカルボキシル基に対してアミノ基が当量乃至過剰量、好ましくはCOOH/NH₂=1/2~10となるように選定すればよい。当量未満では、架橋不良を起こし、耐熱性を損ない、また大過剰になると、接着不良の原因となる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る一液型架橋性組成物は、上記所定割合のCOOH変性ポリマーと潜在性架橋剤を適当な有機溶剤(トルエン、キシレンなど)に溶解した系で構成され、さらに必要に応じて通常の熱可塑性樹脂(アクリル樹脂、ビニール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン、ポリウレタン、SEBSなど)や粘着付与剤(クマロン・インデン樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、ロジン、水添ロジン、テルペン樹脂、脂肪族石油樹脂、脂環族系石油樹脂、合成テルペン樹脂、イソプレン樹脂、ポリブテンなど)、オレフィン系密着剤、染料等を適量添加してもよい。さらに、該組成物の貯蔵安

(3) 一液型架橋性組成物の調製

基本配合成分

| | 部 |
|-------------------|-------|
| 無水マレイン酸変性PP(注1) | 64 |
| SEBS(注2) | 16 |
| 固形粘着付与剤(注3) | 8 |
| 液状粘着付与剤(注4) | 7 |
| トルエン/シクロヘキサン(1:1) | 74.2 |
| 計 | 169.2 |

注1) 東洋化成(株)製「MTTP」(トルエン/シクロヘキサン(1:1)の20%溶液)

注2) 旭化成工業(株)製「タフテックH-1042」(トルエン/シクロヘキサン(1:1)の20%溶液)

注3) 日本石油化学(株)製「ネオポリマー140」

注4) 荒川化学(株)製「KE-364C」

* 定性を向上させるため(貯蔵中の水分接触による潜在性架橋剤の加水分解を防止)、脱水剤(たとえばメチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどのアルコキシシラン化合物)を添加しておくことが好ましい。

【0010】以上の構成から成る本発明組成物は、特にポリオレフィン材料の接着剤に有用で、その他、種々の被着体(ABS板、ノリル板、ASG板、ポリカーボネート板、PPボード、木質系複合ボード、鋼板)の接着剤、コーティング材、粘接着シート剤、フィルム状接着剤、塗料などにも使用することができる。

【0011】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1および比較例1~3

(1) 潜在性架橋剤(実施例1)の合成

乾燥窒素ガスで置換した反応タンクに、脱水トルエン136部(重量部、以下同様)、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン22.1部および吸水剤としてモレキュラーシーブ15部を加え、室温にて攪拌下にメチルイソブチルケトン(MIBK)12部を徐々に加え、添加終了後、さらに4時間室温にて攪拌下に反応させる。反応終了後、吸水剤を濾去し、潜在性架橋剤[すなわち、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパナミン]のトルエン溶液を得る。

【0012】(2) 潜在性架橋剤(比較例1~3)の合成

乾燥窒素ガスで置換した反応タンクに、脱水トルエン100部、1,12-ドデカンジアミン100部および吸水剤としてモレキュラーシーブ90部を加え、室温にて攪拌下にベンズアルデヒド116.5部を徐々に加え、添加終了後、さらに4時間室温にて攪拌下に反応させる。反応終了後、吸水剤を濾去し、潜在性架橋剤(アルコキシシリル基を含まないアルジミン系)のトルエン溶液を得る。

【0013】

上記基本配合成分と上記(1)の潜在性架橋剤溶液または上記(2)の潜在性架橋剤溶液を下記表1に示す部数で配合し、攪拌混合して一液型架橋性組成物(接着剤)を調製する。

【0014】(4) 接着性能試験

PPボードに上記(3)の接着剤を 150 g/m^2 の量でスプレー塗布し、 80°C で2分間乾燥した後、これに予め 140°C で2分間加熱したポリエチレンフォームを重ね合せ、 $0.5\text{ kg/cm}^2 \times 20$ 秒の条件で圧縮せしめ、積層成形体を得る。この積層成形体について、下記の条件で初期クリープ、初期剥離強度および耐熱クリープを測定し、結果を表1に併記する。なお、CFは接*

* 着剤の凝集破壊、FMBはフォームの破壊、FAFはフォーム側界面破壊を示す。

初期クリープ：直ちに、 60°C 雰囲気中 $200\text{ g}/25\text{ mm}$ の荷重を 90° 角方向に加え、5分後の剥離長さ(mm)を測定

初期剥離強度：貼合せ5分後に測定

耐熱クリープ： $20^\circ\text{C} \times 24$ 時間後、 80°C 雰囲気中 $200\text{ g}/25\text{ mm}$ または $100\text{ g}/25\text{ mm}$ の荷重を 90° 角方向に加え、24時間後の剥離長さ(mm)を測定

【0015】

【表1】

| | | 実施例 | 比較例 | | |
|---------------------|-----------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 基本配合成分 | | 22.28 | 22.28 | 22.28 | 22.28 |
| 潜在性架橋剤溶液(1) | | 5 | — | — | — |
| 潜在性架橋剤溶液(2) | | — | 3 | 0.5 | 0.2 |
| 初期クリープ (mm) | | 2 CF20/FAF80 | 3 CF100 | 16 CF100 | 30 CF100 |
| 初期剥離強度 (kg/25mm) | | 2.1 FMB100 | 2.1 FMB100 | 2.1 FMB100 | 1.9 FMB100 |
| 耐熱 クリープ (mm) | 200g/25mm | 13 FAF100 | 落下 FAF100 | 落下 CF100 | 落下 CF100 |
| | 100g/25mm | 4 FAF100 | 落下 FAF100 | 落下 CF100 | 落下 CF100 |

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 09 J 201/00

識別記号

F I

C 09 J 201/00

タームコード(参考)

Fターム(参考) 4J002 BB061 BB071 BB211 BP011
EX076 GH01 GJ01 GJ02
4J040 CA041 DA031 DA061 DA101
DA161 DE031 DF041 DM011
ED001 EF001 EG001 EL021
GA07 GA12 HD32 HD36 JA12
JB02 JB04 KA10 KA16 MA11